

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

PCT
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08G 18/67, C08J 9/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/66643 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. November 2000 (09.11.00)
---	-----------	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03466
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. April 2000 (17.04.00)

(30) Prioritätsdaten: 199 19 826.8 30. April 1999 (30.04.99) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ARLT, Andreas [DE/DE]; Am Mahlstein 8, D-67273 Weisenheim am Berg (DE).
 RODEWALD, Dieter [DE/DE]; Krietenstein 17, D-49152 Bad-Essen (DE). HORN, Peter [DE/DE]; Neue Stücker 15, D-69118 Heidelberg (DE). BAUER, Stephan [DE/DE]; Heinrich-Witte-Strasse 40, D-49179 Ostercappeln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
*Mit internationalem Recherchenbericht.
 Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYURETHANE FOAMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHANSCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract

According to the inventive method, the polyurethane foams are produced by reacting isocyanates with compounds that react with isocyanates in the presence of foaming agents and optionally, catalysts, additives and/or auxiliary agents. The method is characterised in that the reaction is carried out in the presence of at least one of the following compounds (i): α, β -unsaturated carboxylic acid, α, β -unsaturated carboxylic acid derivative, α, β -unsaturated ketone and or α, β -unsaturated aldehyde.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Treibmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von mindestens einer der folgenden Verbindungen (i) durchführt: α, β -ungesättigte Carbonsäure, α, β -ungesättigtes Carbonsäurederivat, α, β -ungesättigtes Keton und/oder α, β -ungesättigtes Aldehyd.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Treibmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Zusatzstoffen
- 10 und/oder Hilfsmitteln sowie auf die Verwendung von α, β -ungesättigte Carbonsäuren, α, β -ungesättigten Carbonsäurederivaten, α, β -ungesättigten Ketonen und/oder α, β -ungesättigten Aldehyden in Polyurethanschaumstoffen.
- 15 Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, die gegebenenfalls Harnstoff und/oder Isocyanuratstrukturen enthalten, durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Anwesenheit von Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber
- 20 Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmitteln, Zusatzstoffen, und/oder Hilfsmitteln ist allgemein bekannt.

Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-

30 Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, im Folgenden auch als PUR bezeichnet, hat speziell die Einwirkung von Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur eine hydrolytische Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.

- 35 Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch zur Bildung von aromatischen Aminen wie z.B. Toluyldiamin (TDA) und Diaminodiphenylmethan (MDA) oder aliphatischen Aminen wie
- 40 beispielsweise Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin.

Wie in Versuchen festgestellt wurde, wird die Aminbildung von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Insbesondere hohe Temperaturen ab 80°C in Kombination mit hoher Luftfeuchtigkeit führen zur

45 hydrolytischen Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. Derartige Bedingungen sind für einige spezielle Anwendungsgebiete von PUR-Weichschaumstoffen von Bedeutung.

Ein weiterer Parameter, der die Bildung primärer Amine signifikant beeinflusst, ist die Art und Menge der verwendeten Katalysatoren. Wie in diversen Experimenten nachgewiesen werden konnte, katalysieren die in Polyurethansystemen enthaltenen, für die Urethanisierungs- und Treibreaktion notwendigen Katalysatoren, in erheblichem Maße auch die hydrolytische Rückspaltungsreaktion. Die Anwesenheit von Katalysatoren ist somit eine ganz entscheidende Voraussetzung für die Hydrolyse der Urethan- und Harnstoffbindungen. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, daß die Effizienz der Hydrolyse in hohem Maße von der Aktivität und der Art des Katalysators abhängig ist, sowie der Tatsache, ob der Katalysator im System verbleibt oder aus dem Material herausmigrieren kann. Insbesondere tertiäre Aminkatalysatoren mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen wie OH- und NH₂ beschleunigen die Aminbildung durch Absenkung der Aktivierungsenergie für die Spaltreaktion erheblich. Die funktionellen Gruppen bewirken den Einbau der Katalysatoren in das entstehende PUR-Netzwerk und die damit hergestellten Produkte weisen den Vorteil geringerer Geruchs- und Foggingproblematik auf, da die Katalysatoren nach der Fertigstellung des PUR-Produktes nicht durch Diffusion entweichen können. Dasselbe gilt für Rezepturen mit Polyolen, die mit primären oder sekundären Aminen als Startmoleküle hergestellt wurden und somit katalytisch aktiv im Schaum vorliegen. Derartige Polyole kommen in jüngster Zeit vermehrt zum Einsatz. Bei Rezepturen mit solchen Bestandteilen, die als Spezialanwendungen besonderen feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, kann die Bildung von primären Aminen als Spaltprodukte nicht ausgeschlossen werden. Bei Schaumstoffen mit Aminkatalysatoren, die keine einbaufähigen funktionellen Gruppen enthalten, entweichen diese dagegen in der Regel bereits kurze Zeit nach der Fertigstellung, bzw. bei der Alterung des Schaumstoffes. Bei solchen Schaumstoffen führen feucht-warme Bedingungen zu wesentlich geringeren Amingehalten.

Um speziell bei solchen PUR-Produkten, die feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, das Auftreten primärer Amine zu vermindern, war es notwendig, Additive zu finden, die sich mit primären Aminen als Spaltprodukte zu chemisch unbedenklicheren Verbindungen umsetzen. Die Additive sollten dabei die Schaumreaktion nicht wesentlich beeinflussen.

Als Verbindungen, die den Gehalt an primären aromatischen Aminen in Polyurethanweichschaumstoffen vermindern, werden gemäß US 4211847, GB 1565124 und DE-A 2946625 sterisch gehinderte cycloaliphatische Monoisocyanate und Monothioisocyanate verwendet. Diese Isocyanate reagieren aufgrund ihrer sterischen Hinderung und der verglichen zu aromatischen Isocyanaten geringeren Reak-

tivität während der Schäumreaktion nur in geringem Umfang ab, so daß nach Beendigung der Schäumreaktion freies Isocyanat zur Reaktion mit gegebenenfalls vorhandenen aromatischen Aminen zur Verfügung steht. Nachteilig an diesen bekannten Lehren ist, daß die genannten Verbindungen relativ teuer und speziell die beiden zuletzt genannten Verbindungen trotz ihrer sterischen Hinderung zumindest teilweise auch an der Urethanisierungsreaktion beteiligt werden und nicht erst nach der Schäumreaktion mit gebildetem aromatischen Amin reagieren. Zudem neigen diese Isocyanate aufgrund ihres geringen Dampfdrucks dazu, aus dem fertigen Schaum herauszumigrieren und stellen somit eine weitere Gesundheitsgefahr durch Auftreten von freiem Isocyanat dar.

In US 5821292 werden 3-Arylacrylsäureester als Licht-, Oxidations- und Hitzeschutzmittel für organische Polymere beschrieben. Auf eine Verbesserung der hydrolytischen Stabilität und insbesondere eine Reaktion mit primären aromatischen und aliphatischen Aminen wird in dieser Schrift nicht eingegangen.

DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von α, β -ungesättigten Estercarboxylaten zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, die eine verbesserte Stauchhärte und Reißdehnung aufweisen. Salze von α, β -ungesättigten Estercarboxylaten werden hierin als Katalysatoren für die NCO/Wasser-Reaktion verwendet. In einem Nebensatz wird beschrieben, daß die Verbindungen aufgrund des Vorliegens von olefinischen Doppelbindungen in Nachbarschaft zu den Carboxylatgruppen zur Addition von Aminogruppen, die während der langsamen Schaumalterung entstehen, befähigt sind. Nachteilig an diesen Verbindungen ist ihre katalytische Wirkung, die zu einer Beeinträchtigung der Schäumreaktion führt. Die katalytische Wirkung von Additiven zur Reduzierung der Amingehalte in fertigen PUR-Schäumen ist jedoch nicht erwünscht, da dies wie oben beschrieben zu einer weiteren und beschleunigten Bildung primärer Amine führt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, die gegebenenfalls Isocyanurat und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen können, bevorzugt Polyurethanweichschaumstoffen, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Treibmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln zu entwickeln, die es ermöglichen, insbesondere durch hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen entstehende primäre Amine durch eine chemische Reaktion umzusetzen. Insbesondere sollten Additive erfunden werden, die in der Lage sind, den Gehalt an primären, bevorzugt primären aromatischen Aminen in PUR-Weichschaumstoffen zu

reduzieren. Die Aminfänger sollten möglichst kostengünstig und leicht verfügbar sein und sollten ihre Wirkung im fertigen Schaum ohne weitere Nachbehandlung entfalten können. Die Verbindungen (i) sollten bevorzugt keinen zu niedrigen Dampfdruck aufweisen, 5 um eine Migration aus dem Schaumstoff zu vermeiden.

Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, daß man die Umsetzung in Gegenwart von mindestens einer der folgenden Verbindungen (i) durchführt: α, β -ungesättigte Carbonsäure, α, β -ungesättigtes 10 Carbonsäurederivat, α, β -ungesättigtes Keton und/oder α, β -ungesättigtes Aldehyd.

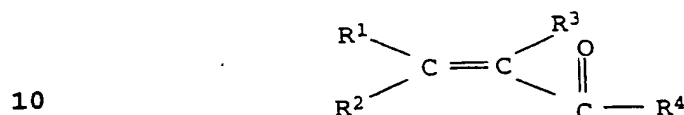
Aufgrund des erfindungsgemäßen Einsatzes von (i) erreicht man, daß durch eine unerwünschte Spaltung von Urethan- und/oder 15 Harnstoffbindungen gegebenenfalls entstandene freie Aminogruppen durch Reaktion mit den erfindungsgemäßen Verbindungen (i) gebunden werden.

Sowohl primäre als auch sekundäre Amine sind zur Addition an 20 C=C-Doppelbindungen befähigt, insbesondere wenn diese in Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe steht. Die nach Michael benannte Addition des Amins erfolgt dabei an das ungesättigte System, bei dem die π -Elektronen über die Carbonylgruppe hinweg delokalisiert sind. Wie in Experimenten festgestellt wurde, 25 reichen Temperaturen von 70 bis 120°C, wie sie unter feucht-warmen Bedingungen, beispielsweise bei einer Heißdampfsterilisation oder Reinigung mit heißem Dampf vorkommen können, erstaunlicherweise aus, um im PUR-Schaumstoff durch hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen gebildetes primäres Amin zu- 30 mindest teilweise mit den erfindungsgemäßen Verbindungen (i) umzusetzen.

Die Verbindungen (i) werden somit in Polyurethanschaumstoffen zur Reaktion mit Aminogruppen. Die Aminogruppen werden durch Addition 35 an die C=C-Doppelbindungen und unter Ausbildung einer kovalenten Bindung an die erfindungsgemäßen α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen gebunden. Die Diffusion bzw. Migration von primären Aminen aus den Polyurethanschaumstoffen kann damit erfindungsgemäß vermindert werden. Dies gilt insbesondere, wenn die 40 Verbindungen (i) durch das Vorhandensein von einbaufähigen Gruppen wie OH oder NH₂ in das entstehende Polyurethannetzwerk eingebaut werden. Damit werden nicht nur die Verbindungen (i) fixiert und damit deren Diffusion aus den Polyurethanschaumstoffen verhindert, sondern auch das an die Verbindung (i) gebun- 45 dene primäre Amin.

Als (i) können allgemein bekannte α,β -ungesättigte Carbonsäuren, α,β -ungesättigte Carbonsäurederivate, α,β -ungesättigte Ketone und/oder α,β -ungesättigte Aldehyde eingesetzt werden.

- 5 Bevorzugt sind Verbindungen (i), die das folgende allgemeine Strukturmerkmal aufweisen:



mit den folgenden Bedeutungen für die Reste R1 bis R4:

- 15 R¹: H, (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₆-C₂₀)-Aryl,
 R²: H, (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₆-C₂₀)-Aryl,
 R³: H, (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₆-C₂₀)-Aryl,
 R⁴: H, (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₆-C₂₀)-Aryl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl,
 -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl-OH, -(C₁-C₁₂)-Alkyl-OH, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl,
 20 -(C₁-C₁₂)-Alkyl-NH₂, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl-NH₂, -O-Benzyl, -O-Aryl,
 -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl-COOH, -O-(C₁-C₁₂)Alkyl-CH(OH)-CH₂-O-(CO)-CHCH₂,
 -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl-O-(CO)-CHCH₂, -O-(C₁-C₁₂)Alkyl-CH(OH)-(C₁-C₁₂)-
 Alkyl-O-(C₁-C₁₂)Alkyl-O-(C₁-C₁₂)Alkyl-CH(OH)-CH₂-O-(CO)-CHCH₂.
 25 Besonders bevorzugt als (i) sind die folgenden Verbindungen:
 Acrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Sorbinsäure, Fumarsäure,
 Zimtsäure, Hydroxyethylacrylat, 3-(Acryloyloxy)-2-Hydroxypropyl-
 methacrylat, Zimtsäurebenzylester, trans-3-Nonen-2-on,
 Benzalaceton, Dibenzalaceton, Benzalacetophenon, 1-Methylbenz-
 30 alacetophenon, Crotonaldehyd, Zimtaldehyd, Methylvinylketon
 und/oder α,β -ungesättigte Polyesterdiole, hergestellt durch Poly-
 kondensation von Maleinsäure, Fumarsäure, Methacrylsäure und/oder
 Acrylsäure mit oligomeren Diolen wie Butandiol, Diethylenglykol,
 Propylenglykol, 1,3-Propandiol und/oder Triolen wie Glycerin mit
 35 einem Molekulargewichtsfaktor pro Doppelbindung von 150 bis 3000,
 einer Funktionalität von 2 bis 6, einer Hydroxylzahl von 20 bis
 800 und einer Säurezahl von 0 bis 15.

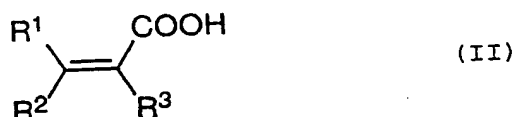
- Insbesondere werden als (i) die folgenden Verbindungen ein-
 40 gesetzt: Hydroxyethylacrylat, 3-(Acryloyl-oxy)-2-hydroxypropyl-
 methacrylat, Trans-3-Nonen-2-on, Zimtsäurebenzyl-ester, Croton-
 säure und/oder α,β -ungesättigte Polyesterdiole (A), hergestellt
 durch Polykondensation von Maleinsäure, Fumarsäure, Methacryl-
 säure oder Acrylsäure mit oligomeren Diolen wie Butandiol,
 45 Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol und/oder Triolen
 wie Glycerin mit einem Molekulargewichtsfaktor pro Doppelbindung

von 150 bis 3000, einer Funktionalität von 2 bis 6, einer Hydroxylzahl von 20 bis 800 und einer Säurezahl von 0 bis 15.

- Neben einer reinen Polykondensation einer α,β -ungesättigten Carbonsäure, bevorzugt Dicarbonsäure mit Diolen und/oder Triolen sind die α,β -ungesättigten Polyesterdiol (A) beispielsweise herstellbar durch Umsetzung von einem mehrwertigen Alkohol (B) mit einer Verbindung (C), die eine Epoxyfunktion und zusätzlich eine gegenüber Alkoholen reaktive funktionelle Gruppe enthält, zu einer Verbindung (D) und Umsetzung dieser Verbindung (D) mit einer α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäure (E) zu der erfindungsgemäßen Verbindung (A) oder durch direkte Umsetzung einer α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäure (E) mit (B) zu einer Verbindung (A). Als Verbindungen (B) kommen mehrwertige, insbesondere zweiwertige Alkohole in Betracht. Vorteilhaft können Alkohole, mit 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen, wie Diol, wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol 2-Methyl-1,3-propandiol 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-butyl-1,3-propandiol 2,2-Dimethyl-1,4-butandiol, 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol, 2-Buten-1,4-diol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol, Menthol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Methyldiethanolamin, wie Triole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, und Alkohole mit mindestens vier Hydroxygruppen, wie Pentaerythritol, Sorbitol, Threitol, Mannitol, Dulcitol oder aromatisch-aliphatische oder aromatisch-cycloaliphatische Diol mit 8 bis 30 C-Atomen, wobei als aromatische Strukturen heterocyclische Ringsysteme oder vorzugsweise isocyclische Ringsysteme wie Naphthalin- oder insbesondere Benzolderivate wie Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bisphenol A, zweifach symmetrisch ethoxyliertes Bisphenol A, zweifach symmetrisch propoxyliertes Bisphenol A, höher ethoxylierte oder propoxylierte Bisphenol A-Derivate oder Bisphenol F-Derivate, handelsübliche Polyetherole wie Lupranol[®], Pluracol[®] (Fa. BASF), Systol[®] (Fa. BASF) (Fa. BASF), Baycoll[®] (Fa. Bayer), Caradol[®] (Fa. Shell), Arcol[®] (Fa. Lyondell), Varanol[®] (Fa. DOW Chemical), Polypol[®] (Fa. Polioles), Teracol[®] (Fa. Enichem), sowie Mischungen solcher Verbindungen in Betracht kommen. Als mit den Hydroxylgruppen von (B) reagierende Stoffe (C) können viele Substanzklassen eingesetzt werden, z.B. epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren, Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole oder Epoxyalkylhalogenide. Beispielsweise sind (+)-1-Chloro-2,3-epoxy-2-methyl-propan, (-)-1-Chloro-2,3-epoxy-2-methylpropan, (1)-Chloro-2,3-epoxy-2-

methy1-propan, insbesondere (+)1-Chloro-2,3-epoxy-propan,
(-)-1-Chloro-2,3-epoxy-propan oder (1)-Chloro-2,3-epoxy-propan
sowie Mischungen solcher Verbindungen geeignet. Die Umsetzung zu
der erfindungsgemäßen Verbindung (D) kann in an sich bekannter
5 Weise vorgenommen werden, wie beispielsweise in C.A. May, Epoxy
Resins Chemistry and Technology, Marcel Dekker Inc., New York/
Basel, 1988 beschrieben. Derartige Verbindungen sind an sich
bekannt. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen vom
10 z.B. des Butandiols, des Hexandiols, des Neopentylglycols, des
1,4-Cyclohexandimethanols, des Glycerins und des Pentaerythrits,
beispielsweise Epikote 812, Epikote 828 und Epikote 162 der Firma
Shell oder Heloxy 68 und Heloxy 107 der Firma Rhône-Poulenc.
15 Die Verbindung (D) kann aus der Reaktionsmischung nach bekannten
Methoden, z.B. durch Extraktion, Fällung oder Sprühtrocknung,
isoliert oder vorteilhaft zur Herstellung der Verbindung (A) ein-
gesetzt werden. Als Verbindung (E) kommen in erster Linie Carbon-
säuren der Formel (II)

20



in Betracht, in der R¹, R² und R³ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl-
25 reste darstellen, wobei Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylsäure und
Methacrylsäure bevorzugt sind. Es können auch Gemische ver-
schiedener solcher Carbonsäuren eingesetzt werden.

Die Umsetzung zu der erfindungsgemäßen Verbindung (A) kann in an
30 sich bekannter Weise vorgenommen werden, vorzugsweise bei 90 bis
130°C, besonders bevorzugt 100 bis 110°C und vorteilhaft so lange,
bis das Reaktionsgemisch eine Säurezahl unter 5 mg KOH/g auf-
weist.

35 Besonders bevorzugt ist die Umsetzung von (B) mit (E) zu der
erfindungsgemäßen Verbindung (A).

Als Katalysatoren für die Umsetzung einer Verbindung (D) mit
einer Verbindung (E) können z.B. KOH, quartäre Ammonium- oder
40 Phosphoniumverbindungen, tertiäre Amine, Phosphine wie Triphenyl-
phosphin oder Lewisbasen wie Thiodiglycol eingesetzt werden.

Die Katalysatoren werden bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 5,
besonders bevorzugt von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Ver-
45 bindung (D), verwendet.

Die Mitverwendung eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels ist nicht erforderlich, wird aber bevorzugt.

- Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind Kohlenwasser-
- 5 stoffe, insbesondere Toluol, Xylol oder Cyclohexan, Ester, insbesondere Ethylglykolacetat, Ethylacetat oder Butylacetat, Amide, insbesondere Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, Sulfoxide, insbesondere Dimethylsulfoxid, Ketone, insbesondere Methyl-ethylketon oder Cyclohexanon, Ether, insbesondere Diisopropylether
- 10 oder Methyl-tert.-butylether oder bevorzugt cyclische Ether, insbesondere Tetrahydrofuran oder Dioxan. Die Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel können einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden.
- 15 Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation wird die Umsetzung insbesondere mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zweckmäßigerweise in Gegenwart geringer Mengen von Inhibitoren durchgeführt. Dabei kommen die üblichen, zur Verhinderung einer thermischen Polymerisation verwendeten Verbindungen, z.B. vom
- 20 Typ des Hydrochinons, der Hydrochinonmonoalkylether, des 2,6-Di-tert.-butyl-phenols, der N-Nitrosamine, der Phenothiazine oder der Phosphorsäureester in Betracht. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Verbindung (E), eingesetzt.
- 25 Die Verbindung (A) kann aus der Reaktionsmischung nach bekannten Methoden, z.B. durch Extraktion, Fällung, Trocknung oder Sprühtrocknung isoliert werden.
- 30 Wie bereits oben erwähnt, führen α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen mit zusätzlichen funktionellen Gruppen wie OH und NH_2 , die ins PUR-Netzwerk eingebaut werden, zu einer besonders signifikanten Reduzierung der MDA- und TDA-Gehalte. Beispiels-
- 35 haft seien genannt Hydroxyethylacrylat oder 3-(Acryloyl-oxy)-2-hydroxypropylmethacrylat. In ähnlicher Weise wirken Polyole mit integrierten C=C-Doppelbindungen in Konjugation zur Carbonylgruppe.
- Besonders bevorzugt sind im allgemeinen solche Verbindungen (i),
- 40 die sich gut in den Isocyanaten oder den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen lösen. Bevorzugt wird (i) in Mischung mit den Isocyanaten eingesetzt.
- In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Poly-
- 45 urethanschaumstoffe setzt man (i) bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyurethanschaumstoffe, ein.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyurethanschaumstoffe weisen den besonderen Vorteil auf, daß gegebenenfalls durch Hydrolyse entstehende primäre Amine, insbesondere primäre aromatische Amine, durch die Verbindungen (i) in eine unbedenkliche Form überführt werden. Die Polyurethanschaumstoffe, insbesondere Matratzen, Polsterungen von Möbeln oder Teppichhinterschäumungen, enthalten somit besonders bevorzugt Produkte der Umsetzung von primären und/oder sekundären Aminen, bevorzugt aromatischen Aminen, mit den dargestellten Verbindungen (i), d.h. den α, β -ungesättigten Carbonsäuren, α, β -ungesättigten Carbonsäurederivaten, α, β -ungesättigten Ketonen und/oder α, β -ungesättigten Aldehyden.

Bevorzugt ist demnach die Verwendung von α, β -ungesättigte Carbonsäuren, α, β -ungesättigten Carbonsäurederivaten, α, β -ungesättigten Ketonen und/oder α, β -ungesättigten Aldehyden in Polyurethanschaumstoffen mit einem verminderten Gehalt an primären Aminen, insbesondere durch Reaktion der Verbindungen (i) mit den Aminogruppen in den Polyurethanschaumstoffen, demnach die Verwendung von α, β -ungesättigte Carbonsäuren, α, β -ungesättigten Carbonsäurederivaten, α, β -ungesättigten Ketonen und/oder α, β -ungesättigten Aldehyden in Polyurethanschaumstoffen zur Umsetzung mit primären Aminen.

Als Isocyanate kommen in den Verfahren zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe beispielsweise nachfolgend beschriebene Verbindungen in Frage:

Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen organischen Isocyanate, bevorzugt multifunktionelle, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, aromatische Diisocyanate und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden

Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Mischungen aus NDI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Mischungen aus 5 TODI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylen-diisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate 10 können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispiel- 15 haft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO- 20 Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanatmischungen, modifiziertes NDI, modifiziertes TODI, modifiziertes Roh-MDI und/oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylen- 25 diisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen ent- 30 haltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus beispielsweise Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, 35 TODI, Mischungen aus NDI und Isomeren des MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, 40 z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit 45 unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Verfahren 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, NDI, Hexamethylenendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat eingesetzt, wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, üblicherweise Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von üblicherweise 60 bis 10000, verwendet. Bewährt haben sich z.B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können.

Die Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500.

Die Polyether-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000.

Als Polyether-polyole eignen sich beispielsweise auch polymermodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf-polyether-polyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropf-polyether-polyolen oder Polyesterpolyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen und/oder Polycarbonaten gemischt werden.

Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhartschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder

Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume 2- und/oder 3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresternde Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2,2 und keine Vernetzungsmittel.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z.B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

Als gegenüber Isocyanate reaktive Verbindungen werden per Definition nur solche behandelt, die nicht unter die Definition von (i) fallen.

- 5 Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butan-
- 10 hexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin, Tetra-
- 15 methylhexamethylendiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-(3-Aminopropyl)imidazol, N-(3-Aminopropyl)-2-Methylimidazol, 1-(2-Hydroxyethyl)imidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bisdimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diiso-
- 20 propylether, Dimethylpiparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylen-diamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydro-triazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind.
- 25 Des weiteren können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze
- 30 von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutyl-zinndilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.
- 35 Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z.B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treib-
- 40 mittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium,
- 45 Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluormethan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan,

Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise oberflächena-
5 flächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen genannt.

- 10 Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyurethanschaumstoffe sind beispielhaft bereits beschrieben worden. Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß
15 das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.

- 20 Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.

- 25 Die Polyurethanschaumstoffe können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen,
30 Reaktionsextrudern oder Bandanlagen.

- Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyurethanschaumstoffe nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls
35 die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen. Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

- 40 Bevorzugt werden erfindungsgemäß Polsterungen für Möbel oder Automobile, Matratzen, insbesondere Krankenhausmatratzen, Teppichhinterschäumungen, PUR-Schäume zur Hinterschäumung von Instrumententafeln oder Lenkrädern oder Schuhsohlen hergestellt.

45

Beispiele

Um Bedingungen, wie sie bei oben erwähnten Spezialanwendungen vorkommen können, zu simulieren, wurde mit Proben nachfolgend

5 genannter Weichschaumstoffe eine Feuchtwärmealterung durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Probewürfel der zu testenden Schaumstoffe mit der Kantenlänge 3 cm bei 90°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit für 72 Stunden im Klimaschrank gealtert. Unter diesen

10 Bedingungen kann es zu einer hydrolytischen Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit zur Bildung primärer aromatischer Amine kommen. Das gebildete Amin wurde anschließend mittels einer von Prof. Skarping, Universität L und, entwickelten Methode extrahiert. Hierzu wurde der Schaum mit 10 ml Essigsäure (w = 1 Gew.-%) 10 mal ausgequetscht. Die Essigsäure wurde bei zusammen-

15 gedrückter Schaumprobe in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Der Vorgang wurde zwei mal wiederholt und der Meßkolben wurde bis zur Meßmarke mit Essigsäure aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA/TDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion bestimmt. Die in der Tabelle angegebenen

20 MDA/TDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA/TDA im PUR-Schaumstoff.

Beispiel 1

25 Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 354 g B-Komponente (Index 90) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 x 40 x 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

30

A-Komponente

97 Teile eines Polyols mit der Hydroxylzahl (OHZ) von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einem Ethylen-

35 oxid (EO)/ Propylenoxid (PO)-Verhältnis von 14/86,

3 Teile eines Polyols mit der OHZ 42 mg KOH/g, eine mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO-Verhältnis von 30/70,

40 3,31 Teile Wasser,

0,8 Teile Aminopropylimidazol,

0,6 Teile Lupragen® N 107, OHZ: 421 (BASF Aktiengesellschaft),

0,5 Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt).

45

B-Komponente

Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50 % und einem difunktionellem MDI-Gemisch mit einem Anteil von 50 %.

5

Dieses System beinhaltet als einbaubare Katalysatoren Amino-propylimidazol und Lupragen® N 107 (BASF Aktiengesellschaft). Es wurde ausgewählt, um die besondere Wirksamkeit der zugesetzten Additive bei PUR-Rezepturen mit einbaufähigen Katalysatoren und

10 katalytisch aktiven Spacerpolyolen zu verdeutlichen, wie die deutliche Reduzierung der MDA-Gehalte der Schaumstoffe mit Zusatz von α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen verglichen zum Vergleichssystem in der Tabelle 1 zeigt.

15 Tabelle 1: Vergleich der MDA-Gehalte von PUR-Weichschaumstoffen ohne (Schaumstoff 1) und mit Zusatz von α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen (Schaumstoffe 2 bis 8)

20	Schaumstoff	1	2	3	4	5	6	7	8
	Hydroxyethylacrylat [Gew.-% zu (A)]	-	10	-	-	-	-	-	-
	3-(Acryloyl-oxy)-2-hydroxy- propyl-methacrylat	-	-	10	-	-	-	-	-
25	Laromer® 8765 [Gew.-% zu A]	-	-	-	10	-	-	-	-
	Lupragen® VP 9198 [Gew.-% zu A]	-	-	-	-	10	-	-	-
	Trans-3-Nonen-2-on [Gew.-% zu (A)]	-	-	-	-	-	9,6	-	-
30	Zimtsäurebenzylester [Gew.-% zu (B)]	-	-	-	-	-	-	7,2	-
	Crotonsäureanhydrid [Gew.-% zu (B)]	-	-	-	-	-	-	-	2
	Startzeit [s]	13	15	15	15	20	15	25	20
	Gelzeit [s]	80	90	95	95	95	85	95	95
35	Steigzeit [s]	100	110	150	115	110	120	120	140
	4,4'-MDA [ppm] o.L.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	2,4'-MDA [ppm] o.L.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	4,4'-MDA [ppm] m.L.	397	31	59	55	43	223	155	98
	2,4'-MDA [ppm] m.L.	687	86	134	118	105	391	321	184

40

(A): Zugabe von (i) zur Polyol-Komponente

(B): Zugabe von (i) zur Isocyanat-Komponente

o.L.: Extraktion nach Verarbeitung des Schaumstoffes

m.L.: Extraktion nach Feucht-Wärme-Alterung von 3 Tagen bei 90°C

45

und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank

Laromer® 8765 (BASF Aktiengesellschaft): OH-gruppenhaltiger Bisacrylsäurester mit einem Molekulargewicht von 346,4 g/mol und einer OHZ-Zahl von 323 mg KOH/g.

- 5 Lupragen® VP 9198 (BASF Aktiengesellschaft): α,β -ungesättigtes Polyesterdiol mit einer OH-Zahl von 336 mg KOH/g, einer Säurezahl von 0,7 und einem Molekulargewichtsfaktor pro Doppelbindung von 262, hergestellt durch Polykondensation von Maleinsäureanhydrid, 1,3-Propandiol und Diethylenglykol im Molverhältnis 1:1:1.

10

Beispiel 2

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes, der als Modell für Standardweichschaumstoffe herangezogen wurde, durch Ver-

- 15 mischen von 750 g A-Komponente mit 349 g B-Komponente (Index 90) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 x 40 x 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

20 A-Komponente

97 Teile eines Polyols mit der OHZ 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einem EO/PO-Verhältnis von 14/86,

- 25 3 Teile eines Polyols mit der OHZ 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO-Verhältnis von 30/70,

3,31 Teile Wasser,

0,22 Teile 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan,

- 30 0,14 Teile Lupragen® N 206 (BASF Aktiengesellschaft),

0,5 Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt).

35

40

45

B-Komponente

Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50 % und einem difunktionellem MDI-Gemisch mit einem Anteil von 50 %.

5

Tabelle 2: Vergleich der MDA-Gehalte von PUR-Weichschäumen ohne (Schaumstoff 9) und mit Zusatz von α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen (Schaumstoff 10 und 11)

10

Schaumstoff	9	10	11
Hydroxyethylacrylat [Gew.-% zu (A)]	-	10	
Laromer® 8765 [Gew.-% zu (A)]	-	-	10
Startzeit [s]	13	15	-
Gelzeit [s]	45	70	-
Steigzeit [s]	80	-	-
4,4'-MDA [ppm] o.L.	<1	<1	<1
2,4'-MDA [ppm] o.L.	<1	<1	<1
4,4'-MDA [ppm] m.L.	32	20	25
2,4'-MDA [ppm] m.L.	78	57	64

15

15

20

(A): Zugabe von (i) zur Polyol-Komponente

(B): Zugabe von (i) zur Isocyanat-Komponente

o.L.: Extraktion nach Verarbeitung des Schaumstoffes

25 m.L.: Extraktion nach Feucht-Wärme-Alterung von 3 Tagen bei 90°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank

Beispiel 3

30 Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 275 g B-Komponente (Index 115) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine offene Form mit einem Volumen von 40 l, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

35

A-Komponente

100 Teile Lupranol® 2080 (BASF),
2,65 Teile Wasser,

40 0,25 Teile Lupragen® N 101 (BASF),

0,04 Teile Lupragen® N 206 (BASF),

0,20 Teile Zinndioktoat,

0,80 Teile Silikonstabilisator BF 2370

45

B-Komponente

Lupranat® T 80 (BASF)

- 5 Tabelle 3: Vergleich der TDA-Gehalte von PUR-Weichschäumen ohne (Schaumstoff 12) und mit Zusatz von α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen (Schaumstoff 13 bis 16)

10	Schaumstoff	12	13	14	15	16
	Hydroxyethylacrylat [Gew.-% zu (A)]	-	5	-	-	-
	3-(Acryloyl-oxy)-2-hydroxypropyl- methacrylat [Gew.-% zu (A)]	-	-	5	-	-
15	Laromer® 8765 (BASF AG) [Gew.-% zu A]	-	-	-	10	-
	Lupragen® VP 9198 (BASF AG) [Gew.-% zu A]	-	-	-	-	10
	2,4-TDA [ppm] o.L.	<1	<1	<1	<1	<1
20	2,6-TDA [ppm] o.L.	<1	<1	<1	<1	<1
	2,4-TDA [ppm] m.L.	31	10	7	9	3
	2,6-TDA [ppm] m.L.	8	6	4	5	2

(A): Zugabe von (i) zur Polyol-Komponente

25 (B): Zugabe von (i) zur Isocyanat-Komponente

o.L.: Extraktion nach Verarbeitung des Schaumstoffes

m.L.: Extraktion nach Feucht-Wärme-Alterung von 3 Tagen bei 90°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank.

30 Die Nachweisgrenze der kapillarelektrophoretischen Bestimmung beträgt 1 ppm.

Die erfindungsgemäßen Vorteile, d.h. der deutlich gesenkte Gehalt an primären aromatischen Aminen nach einer Lagerung unter feucht-

35 warmen Bedingungen konnte somit überzeugend nachgewiesen werden.

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen durch
 5 Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven
 Verbindungen in Gegenwart von Treibmitteln und gegebenenfalls
 Katalysatoren, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch
 gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von min-
 10 destens einer der folgenden Verbindungen (i) durchführt:
 α, β -ungesättigte Carbonsäure, α, β -ungesättigtes Carbonsäure-
 derivat, α, β -ungesättigtes Keton und/oder α, β -ungesättigtes
 Aldehyd.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 15 als (i) $R^1R^2-C=CR^3COR^4$ einsetzt mit den folgenden Bedeutungen
- R^1 : H, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl,
 R^2 : H, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl,
 R^3 : H, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl,
 20 R^4 : H, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl, $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl,
 $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl-OH, $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl-OH,
 $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl-NH₂,
 $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl-NH₂, $-O$ -Benzyl, $-O$ -Aryl,
 $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl-COOH,
 25 $-O-(C_1-C_{12})$ Alkyl-CH(OH)-CH₂-O-(CO)-CHCH₂,
 $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl-O-(CO)-CHCH₂,
 $-O-(C_1-C_{12})$ Alkyl-CH(OH)-(C₁-C₁₂)Alkyl-O-(C₁-C₁₂)Alkyl-
 $O-(C_1-C_{12})$ Alkyl-CH(OH)-CH₂-O-(CO)-CHCH₂.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 30 als (i) Acrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Sorbinsäure,
 Fumarsäure, Zimtsäure, Hydroxyethylacrylat, 3-(Acryloyl-
 oxy)-2-Hydroxypropylmethacrylat, Zimtsäurebenzylester,
 trans-3-Nonen-2-on, Benzalaceton, Dibenzalaceton, Benzal-
 35 acetophenon, 1-Methylbenzalacetophenon, Crotonaldehyd, Zimt-
 aldehyd, Methylvinylketon und/oder α, β -ungesättigte Poly-
 esterdiöle, hergestellt durch Polykondensation von Malein-
 säure, Fumarsäure, Methacrylsäure und/oder Acrylsäure mit
 oligomeren Diolen wie Butandiol, Diethylenglykol, Propylen-
 40 glykol, 1,3-Propandiol und/oder Triolen wie Glycerin mit
 einem Molekulargewichtsfaktor pro Doppelbindung von 150 bis
 3000, einer Funktionalität von 2 bis 6, einer Hydroxylzahl
 von 20 bis 800 und einer Säurezahl von 0 bis 15, einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
(i) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das
Gewicht der Polyurethanschaumstoffe, einsetzt.
- 5 5. Polyurethanschaumstoffe erhältlich nach einem Verfahren gemäß
Anspruch 1.
6. Polyurethanschaumstoffe enthaltend Produkte der Umsetzung
von primären und/oder sekundären Aminen mit α,β -unge-
sättigten Carbonsäuren, α,β -ungesättigten Carbonsäure-
derivaten, α,β -ungesättigten Ketonen und/oder
10 α,β -ungesättigten Aldehyden.
7. Verwendung von α,β -ungesättigte Carbonsäuren, α,β -unge-
sättigten Carbonsäurederivaten, α,β -ungesättigten Ketonen
und/oder α,β -ungesättigten Aldehyden in Polyurethanschaum-
stoffen mit einem verminderten Gehalt an primären Aminen.
15
8. Verwendung von α,β -ungesättigte Carbonsäuren,
 α,β -ungesättigten Carbonsäurederivaten, α,β -ungesättigten
Ketonen und/oder α,β -ungesättigten Aldehyden in Polyurethan-
schaumstoffen zur Umsetzung mit primären Aminen.
20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 00/03466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/67 C08J9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 432 444 A (BAYER) 19 June 1991 (1991-06-19) page 2, line 38 - line 52 page 5, line 41 - page 6, line 25; claims 1,4	1-3
A	EP 0 022 336 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 14 January 1981 (1981-01-14) page 1, line 11 - page 2, line 31; claims 1-5	1
A	FR 2 167 705 A (KNAPSACK) 24 August 1973 (1973-08-24) page 3, line 1 - line 7; claims 1,3	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 2000

Date of mailing of the international search report

06/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Patent Application No

PCT/EP 00/03466

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 432444 A	19-06-1991	DE 3938062 A CA 2028678 A DE 59007250 D JP 3185019 A	23-05-1991 17-05-1991 27-10-1994 13-08-1991
EP 22336 A	14-01-1981	US 4239642 A CA 1141069 A JP 1146053 C JP 56010518 A JP 57034850 B	16-12-1980 08-02-1983 12-05-1983 03-02-1981 26-07-1982
FR 2167705 A	24-08-1973	DE 2200750 A BE 793713 A CA 1007800 A GB 1374221 A NL 7300197 A SE 409872 B US 3847843 A	19-07-1973 05-07-1973 29-03-1977 20-11-1974 10-07-1973 10-09-1979 12-11-1974

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03466

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/67 C08J9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 432 444 A (BAYER) 19. Juni 1991 (1991-06-19) Seite 2, Zeile 38 - Zeile 52 Seite 5, Zeile 41 - Seite 6, Zeile 25; Ansprüche 1,4	1-3
A	EP 0 022 336 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 14. Januar 1981 (1981-01-14) Seite 1, Zeile 11 - Seite 2, Zeile 31; Ansprüche 1-5	1
A	FR 2 167 705 A (KNAPSACK) 24. August 1973 (1973-08-24) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 7; Ansprüche 1,3	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03466

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 432444 A	19-06-1991	DE 3938062 A	23-05-1991
		CA 2028678 A	17-05-1991
		DE 59007250 D	27-10-1994
		JP 3185019 A	13-08-1991
EP 22336 A	14-01-1981	US 4239642 A	16-12-1980
		CA 1141069 A	08-02-1983
		JP 1146053 C	12-05-1983
		JP 56010518 A	03-02-1981
		JP 57034850 B	26-07-1982
FR 2167705 A	24-08-1973	DE 2200750 A	19-07-1973
		BE 793713 A	05-07-1973
		CA 1007800 A	29-03-1977
		GB 1374221 A	20-11-1974
		NL 7300197 A	10-07-1973
		SE 409872 B	10-09-1979
		US 3847843 A	12-11-1974